云 南 植 物 研 究 7（1）：103—108，1985
Acta Botanica Yunnanica

屏边三七根茎中的两个新的齐墩果酸皂甙

杨崇仁　姜志东　周　俊　　笠井良次　田中治

（中国科学院昆明植物研究所）　　　（日本广岛大学医学部）

摘要　从屏边三七（*Panax stipuleanatus* Tsai et Feng）根茎中分离到二个齐墩果烷型新皂甙，命名为屏边三七甙（stipuleanoside）R_1 和 R_2，其化学结构经光谱分析和化学降解反应，分别确定为齐墩果酸-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基（1→3）〔α-L-阿拉伯呋喃糖基（1→4）〕-β-D-葡萄吡喃糖醛酸甙（1）和齐墩果酸〔28-O-β-D-葡萄吡喃糖基〕-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基（1→3）〔α-L-阿拉伯呋喃糖基（1→4）〕-β-D-葡萄吡喃糖醛酸甙（3）。

关键词　屏边三七；屏边三七甙R_1、R_2

屏边三七（*Panax stipuleanatus* Tsai et Feng）又称野三七、香刺、竹节七等，为五加科人参属植物，产于云南东南部马关、麻栗坡、河口、屏边一带海拔1100—1700m的热带季雨林中，其根茎有散瘀定痛、疗伤止血、滋补之效。我们曾报道从其粗皂甙酸水解产物中分离到主要甙元齐墩果酸以及微量的人参三醇和人参二醇[1]。最近，我们从其根茎中分离到两个主要皂甙成分，是为新的齐墩果酸皂甙，本文报告这两个新皂甙的化学结构。

皂甙Ⅰ以20%硫酸水解，甙元部分得齐墩果酸，糖的部分检出葡萄糖醛酸，葡萄糖和阿拉伯糖，^{13}C 核磁共振谱甙元部分的讯号与齐墩果酸吻合，C_{28} 位的化学位移为 δ 180.2，表明羧基上不连接酯基糖链，而 C_3 位由于连接糖链则产生相应的配糖位移效应。根据糖分子的端基碳和糖的各碳化学位移，可以认为糖链部分系由各一分子的β-D-葡萄吡喃糖醛酸、β-D-葡萄吡喃糖及α-L-阿拉伯呋喃糖组成。甙Ⅰ乙酰化物的质谱亦证明甙元为齐墩果酸（m/z 455，437，411，393，203，189），并指出葡萄糖和阿拉伯糖系以支链的形式存在于糖链的末端（m/z 331，259）。将甙Ⅰ以0.7%硫酸水解，分离得次甙Ⅰ。次甙Ⅰ以酸水解糖的部分检出葡萄糖和葡萄糖醛酸，乙酰化物的质谱不存在阿拉伯糖的碎片离子，其 ^{13}C 核磁共振谱亦较甙Ⅰ少一分子 α-L-阿拉伯呋喃糖的共振讯号。次甙Ⅰ的葡萄糖醛酸 C_3 位的共振讯号由正常情况下的 δ78.0 向低场位移至 δ86.5，表明末端葡萄糖应连接在葡萄糖醛酸的 C_3 位上。由此，次甙Ⅰ的化学结构推定为齐墩果酸3-O-β-D-葡萄吡喃糖基（1→3）β-D-葡萄吡喃糖醛酸甙（2）。与次甙Ⅰ的 ^{13}C 核磁共振谱相比较，甙Ⅰ不仅多一分子 α-L-阿拉伯呋喃糖共振讯号，且葡萄糖醛酸的 C_4 位向低场位移至 δ76.8，同时 C_2 和 C_4 位分别向高场位移 3.9 和0.7

本文于1984年8月11日收到。

ppm，这一配糖位移效应表明末端阿拉伯糖应连接在葡萄糖醛酸的C_4位上。因此，甙Ⅰ的化学结构推定为齐墩果酸-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基（1→3）〔α-L-阿拉伯呋喃糖基（1→4）〕-β-D-葡萄吡喃糖醛酸甙（1），命名为屏边三七甙R_1（stipuleanoside R_1）。

皂甙Ⅱ以2%硫酸水解，甙元部分亦得齐墩果酸，糖的部分亦检出葡萄糖醛酸、葡萄糖及阿拉伯糖。乙酰化物的质谱亦证明甙元为齐墩果酸，并指出葡萄糖及阿拉伯糖处于糖基的末端位置。与甙Ⅰ（1）相比较，甙Ⅱ的^{13}C核磁共振谱多一分子β-D-葡萄吡喃糖的共振讯号，该葡萄糖的端基碳（C_1）的化学位移出现在δ95.7。同时，甙元的C_{28}位羧基讯号亦较甙Ⅰ（1）向高场位移至δ176.2，表明该葡萄糖应以酯基糖链的形式联结在甙元的C_{28}位上。将甙Ⅱ以氢氧化钾-甲醇常法皂化，即得到甙Ⅰ（1）。为此，甙Ⅱ的化学结构应为齐墩果酸（28-O-β-D-葡萄吡喃糖基）-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基（1→3）〔α-L-阿拉伯呋喃糖基（1→4）〕-β-D-葡萄吡喃糖醛酸甙（3），命名为屏边三七甙R_2（stipuleanoside R_2）。其与竹节参甙Ⅳ（chikusetsusaponin Ⅳ）所不同者仅在葡萄糖醛酸的C_3位上又连接了一分子β-D-葡萄吡喃糖基，使糖链部分具有支链，这从二者^{13}C核磁共振化学位移的比较亦得以证明（表1）。

实验结果表明屏边三七根茎的主要皂甙成分为屏边三七甙R_1（1）和R_2（3），其得率分别为1.5%和0.84%，与竹节参（*P. japonicus* C. A. Meyer）及其变种根茎的主要皂甙成分人参甙R_0（ginsenoside R_0）、竹节参甙Ⅳ、Ⅳa等虽然具有相同的甙元，但糖基部分的化学结构有明显差异[2,3,4]。这为进一步评价屏边三七的医疗价值提供了依据，也为屏边三七作为一个自然的种而有别于竹节参及其变种这一分类位置提供了旁证[1]。

R₁—O … C=O, OR₂

	R_1	R_2
stipuleanoside R_1（1）	-glcUA $\overset{3\quad 1}{—}$ glc; glcUA 4←1 ara	-H
prosapogenin Ⅰ（2）	-gclUA $\overset{3\quad 1}{—}$ glc	-H
stipuleanoside R_2（3）	-glcUA $\overset{3\quad 1}{—}$ glc; glcUA 4←1 ara	-glc

chikusetsusaponin Ⅳ（4）　-glcUA $\frac{4\quad 1}{}$ ara　-glc

glcUA＝β-D-葡萄吡喃糖醛酸，glc＝β-D-葡萄吡喃糖

ara＝α-L-阿拉伯呋喃糖

表1　糖链部分的^{13}C化学位移（δ值，重氢吡啶）

Table 1. ^{13}C NMR Chemical Shifts of Sugar Moieties (δ Value in C_5D_5N)

		Chikusetsusaponin IV [5]	Stipuleanoside R_1	Prosapogenin I	Stipuleanoside R_2
3-glcUA	1	107.0	106.2	106.2	106.1
	2	75.2	74.0	74.0	73.9
	3	76.6	82.6	86.5	82.5
	4	78.6	76.8	71.1	76.8
	5	75.9	75.5	76.2	75.8
	6	175.0	172.2	172.2	172.2
glc	1		105.2	105.1	105.2
	2		75.7	75.2	75.4
	3		78.6	78.2	78.5
	4		70.9	71.2	70.9
	5		78.6	77.8	78.9
	6		62.2	62.2	62.2
ara	1	108.9	108.1		108.2
	2	82.6	82.0		82.0
	3	78.0	78.2		78.5
	4	87.5	87.5		87.5
	5	62.4	62.4		62.2
28-glc	1	95.8			95.7
	2	74.4			73.9
	3	79.1			78.9
	4	71.1			70.9
	5	78.6			78.9
	6	62.2			62.2

实 验 部 分

熔点用WC-1型熔点仪测定，未校正；质谱用Finnigen 4510仪测定；核磁共振用WH-90 FT-NMR仪测定，重氢吡啶为溶剂，TMS为内标，柱层析用硅胶为上海五四农场出品，200—300目；薄层层析用硅胶G为青岛海洋化工厂出品；纸层析用Whatman No.1滤纸；硅胶G薄层层析展开剂：1.氯仿：甲醇：水（65:35:10，下层）。2.正丁醇：醋酸：水（4：1：5，上层）。显色剂：10%硫酸；纸层析展开剂：1,正丁醇：醋酸

：水（4：1：5上层）。2,正丁醇：乙醇：水（4：1：5，上层）。显色剂：邻苯二甲酸苯胺乙醇溶液；高效薄层层析（HPTLC）用E. Merck HPTLC Rp-8及Rp-18薄层层析扳，70—85%甲醇展开。

1.皂甙的提取和分离

屏边三七根茎（1982年10月采集于云南省河口县）262.5g按常法[2、3、4、5]用甲醇回流提取五次，得甲醇提取物75g（得率28.57%），将其溶于500 ml水中，用乙醚萃取三次脱酯后，以正丁醇萃取四次，减压蒸干，得正丁醇提取物18g（得率6.86%）。正丁醇提取物以硅胶柱层析分离，氯仿-甲醇-水溶剂系统梯度洗脱，其中两个洗脱部分分别用甲醇处理，即得皂甙Ⅰ和Ⅱ。

皂甙Ⅰ（1），得率1.5%（按生药计算），为白色无定形粉末，$C_{47}H_{74}O_{18}\cdot 2H_2O$(计算值：C 58.61，H 8.16；实验值：C 58.66，H 8.50)；mp 223—225°C/285—290°C，多种溶剂系统展开薄层层析和高效薄层层析均为一个斑点。^{13}C核磁共振甙元部分化学位移与姜状三七甙R_1一致[5]，糖部分化学位移指定如表1；按常法于醋酐-吡啶中制备乙酰化物并测定质谱，糖基部分的碎片离子：m/z 760（糖基离子849-AcOH-CO-H）、719（761-CH_3CO+H）、687（849-AcOH×2-CH_3CO+H）、661（761-CH_3COO-CH_3CO+H_2）、627（687-AcOH）、619（661-CH_3CO+H）、601（661-AcOH）、571（849-259-H_2O-H）、547，459（849-331-AcOH+H）、440（849-331-H_2O-AcOH），439（619-AcOH×3），423（571-AcOH×2-CO）、412（761-331-H_2O）、331（末端乙酰葡萄糖），289、271、259（末端乙酰阿拉伯糖）、199、169、109、98；甙元部分的碎片离子：m/z 455、437、411，393、248（基峰）、203、189。

皂甙Ⅱ（3），得率0.84%（按生药计算），为白色无定形粉末，mp 200—210°C，$C_{53}H_{84}O_{23}$（元素分析：$C_{53}H_{84}O_{23}\cdot 4H_2O$，计算值C 54.81，H 7.99；实验值C 54.78，H 8.02）；多种溶剂系统展开薄层层析及高效薄层层析均为一个斑点。^{13}C核磁共振甙元部分化学位移与竹节参甙Ⅳ一致[5]，糖基部分化学位移指定如表1；按常法于醋酐-吡啶中制备乙酰化物并测定质谱，糖基部分的碎片离子：m/z 760（糖基离子849-AcOH-CO-H）、687（849-AcOH×2-CH_3CO+H）、626（687-AcOH-H）、619（661-CH_3CO+H）、571（849-259-H_2O-H）、547、506（687-AcOH×3-H）、459（849-331-AcOH+H）、440（849-331-H_2O-AcOH）、439（619-AcOH×3）、424（571-AcOH×2-CO+H）、412（761-331-H_2O）、331（末端乙酰葡萄糖）、289、271、259（末端乙酰阿拉伯糖）199、169（基峰）、109、98；甙元部分的碎片离子m/z 455、437、411、393、248、203、190、189。

2.皂甙Ⅰ的部分水解

皂甙Ⅰ（1）700 mg 以0.7%硫酸-甲醇加热回流10小时，产物用水稀释，碳酸钡中和后蒸去甲醇，水液以正丁醇提取，硅胶柱层析分离得次甙Ⅱ（2），为白色无定形粉末，^{13}C核磁共振谱甙元部分化学位移与姜状三七甙R_1一致[5]，糖部分化学位移指定如表1，按常法于醋酐-吡啶中制备乙酰化物并测定质谱，糖基部分的碎片离子：m/z 574（糖基633-CH_3COO）、573（633-AcOH）、484（633-AcOH×2-CO-H）、

442 (485 - CH_3CO)、425 (485 - AcOH)、399 (442 - CH_3CO) 、396、357(399 - CH_3CO + H)、339 (399 - AcOH)、331 (末端乙酰葡萄糖)，319，302 (633 - 331)、297 (357 - AcOH)、288、243 (633 - 331 - CH_3COO)、242 (633 - 331 - AcOH)、234、224 (633 - 331 - H_2O - AcOH)、220、219、169、97、60 (基峰)；甙元部分的碎片离子：m/z 437、411、393、249、203、191、189。

3.皂甙Ⅰ（1）、皂甙Ⅱ（3）、次甙Ⅰ（2）的酸水解

以上化合物各1—2 mg，分别用2%硫酸-甲醇加热回流24小时，加入适量水蒸去甲醇后用碳酸钡中和，氯仿提取甙元，薄层层析与已知样品对照为齐墩果酸，水液蒸干，薄层层析和纸层析检查糖，从皂甙Ⅰ和皂甙Ⅱ中检出葡萄糖醛酸、葡萄糖和阿拉伯糖，从次甙Ⅰ中仅检出葡萄糖醛酸及葡萄糖。

4.皂甙Ⅱ的碱皂解

皂甙Ⅱ（3）150 mg 于1%氢氧化钾-二氧六环溶液中加热反应3小时，反应物用盐酸中和后正丁醇萃取、硅胶柱层析分离得次甙，其化学物理性质与皂甙Ⅰ（1）完全一致。

承陈宗莲同志采集惠赠屏边三七样品，本室仪器组协助仪器分析，谨致谢意。

参考文献

〔1〕云南植物研究所，1975：人参属植物的三萜成分和分类系统、地理分布的关系。植物分类学报，13:29。

〔2〕Morita T, Kasai R, Kohda H, Tanaka O, Zhou J and Yang T. R. 1983: Chemical and Morphological Study on Chinese *Panax japonicus* C. A. Meyer (Zhujie-Shen). *Chem. Pharm. Bull.* 31 (9): 3205.

〔3〕Morita T, Kasai R, Tanaka O, Zhou J, Yang T. R, and Shoji J. 1982: Saponins of Zu-tziseng, Rhizomes of *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) C. Y. Wu et K. M. Feng, collected in Yunnan, China. *Chem. Pharm. Bull.* 30 (12): 4341.

〔4〕王喆、贾忠健、朱子清、杨崇仁、周俊、笠井良次、田中治，1985：狭叶竹节参根茎的皂甙成分，植物学报，（待发表）

〔5〕杨崇仁、姜志东、伍明珠、周俊、田中治，1984：人参属植物姜状三七的皂甙成分，药学学报19（3）:232。

TWO NEW OLEANOLIC ACID-TYPE SAPONINS FROM PANAX STIPULEANATUS

Yang Chongren, Jiang Zhidong, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Kasai Ryoji, Tanaka Osamu

(School of Medicine, Hiroshima University, Japan)

Abstract The two new oleanolic acid-type saponins were isolated from the rhizomes of *Panax stipuleanatus* Tsai et Feng whose chemical structure were elucidated to be oleanolic acid-3-O-β-D-glucopyranosyl (1→3)[α-L-arabinofuranosyl (1→4)]-β-D-glucuronopyranoside (1) and oleanolic acid-[28-O-β-D-glucopyranosyl]-3-O-β-D-glucopyranosyl (1→3) [α-L-arabinofuranosyl (1→4)]-β-D-glucuronopyranoside (3) and were named stipuleanoside R_1 and stipuleanoside R_2, respectively.

Key words *Panax stipuleanatus*; stipuleanoside R_1; stipuleanoside R_2